

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158261

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 64/30

識別記号

F I

C 0 8 G 64/30

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-329884

(22) 出願日 平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 柏木 猛

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 木村 昌敏

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 木代 修

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アリールカーボネート類と芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、エステル交換触媒として、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物と、遷移金属化合物とを含む触媒を用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【効果】 本発明による芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、塩化メチレンによる環境問題等もなく、色調および熱安定性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造できるため、光学用材料をはじめ、広範囲の用途に使用できるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アリアルカーボネート類と芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、エステル交換触媒として、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物と、遷移金属化合物とを含む触媒を用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】遷移金属が3～6族の遷移金属であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項3】アルカリ金属が、ナトリウムまたはカリウムであることを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項4】アルカリ金属が、ナトリウムであることを特徴とする請求項1～3に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項5】遷移金属が、希土類金属であることを特徴とする請求項1～4に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項6】希土類金属が、ランタノイドに属することを特徴とする請求項5に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項7】希土類金属が、ランタンまたはセリウムであることを特徴とする請求項6に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項8】希土類金属が、ランタンであることを特徴とする請求項7に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項9】遷移金属が、4族に属することを特徴とする請求項1～4に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項10】遷移金属が、チタンであることを特徴とする請求項9に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項11】アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物1molに対し、金属量換算で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8}$ molであることを特徴とする請求項1～10に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項12】遷移金属化合物の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物1molに対し、金属量換算で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8}$ molであることを特徴とする請求項1～11に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項13】触媒として、さらに塩基性化合物を用いることを特徴とする請求項1～12に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項14】塩基性化合物として、窒素および／またはリンを含む有機化合物を用いることを特徴とする請求

項13に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項15】塩基性化合物が、4級アンモニウム化合物および／または4級ホスホニウム化合物であることを特徴とする請求項13又は14に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項16】塩基性化合物の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物1molに対し、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ molであることを特徴とする請求項13～15に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。詳しくは、着色が少なく、特に耐熱性・耐湿性・耐候性に優れ、流動性の良好な高分子量芳香族ポリカーボネート樹脂を、エステル交換法によって容易に、かつ生産性高く、工業的に製造することに関する。

## 【0002】

20 【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、エンジニアリングプラスチックとして、その耐衝撃性・寸法安定性・透明性を生かした用途に幅広く用いられている。その工業的な製造方法としては、ホスゲン法（界面重合法）やエステル交換法（溶融重合法）などが知られている。

【0003】前者のホスゲン法は、工業的に広く用いられている方法であるが、この方法では有害なホスゲンをを用いることと、製造された芳香族ポリカーボネート樹脂は、溶媒として大量に用いられている塩化メチレンの大気中への排出による環境汚染の問題がある。さらには、この方法により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂は、塩化メチレンと高い親和性を示すために樹脂中から塩化メチレンを完全に除去することが困難であり、この残存塩化メチレンが成形中に分解して塩化水素ガスを発生し成形機を腐食したり、ポリマーが劣化したりするなどの問題があった。

40 【0004】一方、後者のエステル交換法は、ホスゲンをを用いる必要がなく、しかも塩化メチレンなどの含ハロゲン溶媒による環境汚染の恐れもなく、さらに塩素を含まないポリマーが得られるため製造プロセスとしては前者より好ましいと考えられる。しかしながら、この方法による芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法は、反応後期にポリマーの粘度が極めて高くなるため、高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには反応温度を高くする必要がある一方、生成するフェノール類を除去することが必須であるため、高減圧度におけるエステル交換反応を行わしめる必要上、特殊な反応器を必要とする。そのため従来の方法では、反応器の材質として用いられるステンレスなどの金属表面からの金属の溶出や、触媒自体などのために、得られる樹脂が熱による副反応

によって着色し易く、熱安定性にも劣る、といった問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】芳香族ポリカーボネートの着色に関しては、主に次の2点が原因として挙げられる。第1に、反応器の材質、特に鉄が着色に影響を及ぼすということが示唆されている、ということである。そこで米国特許第4,383,092号によれば、反応器の接液部をガラスあるいはタンタル、ニッケルあるいはクロムによりライニングすることにより、芳香族ポリカーボネートの着色防止を図ることが提案されている。一方、特開平4-332726号公報では、反応器の接液部に鉄成分20%以下の材質を用いる、といったことが記載されている。しかしながら、これらの金属材質や表面処理法は、反応器に用いるには高価であることから、実質的ではなかった。

【0006】第2にモノマーとして用いられるビスフェノール類や、副生するフェノール類は熱安定性が低く、そのため反応途中でポリマーの着色の要因となる物質を生じやすい。しかし、これらの熱分解反応を抑制するために反応温度を下げると、重合反応に長時間を要し、そのため高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることは困難であった。そこで、特開平2-124934号公報では、触媒として含窒素塩基性化合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属を用いることが提案されているが、ポリマーを完全に無色とするには依然として不十分であった。さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属等を触媒として単独で用いると、ポリマーの色調のみならず熱安定性、特に熔融滞留時の色調安定性や、高温時の耐加水分解性に劣り、さらにポリマーの分岐が生じやすいため流動性に劣る、という欠点があった。

【0007】

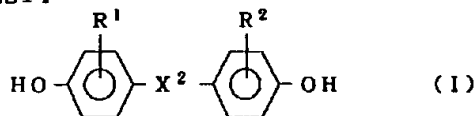
【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩素原子の含有量を低減させ、また着色を抑えた、特に熱安定性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂をエステル交換法にて高い生産性で製造すべく鋭意検討した結果、芳香族ポリカーボネート樹脂の製造時に、エステル交換反応の触媒として特定の組み合わせからなる触媒を用いることによって上記の問題を解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。  
原料として用いる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、  
下記一般式（I）で表されるものが用いられる。

\*【0009】

【化1】



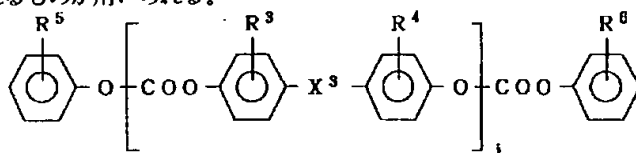
【0010】式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は各々独立に水素原子、ニトロ基、置換基を有していても良い、アルキル基またはアリール基を示す。アルキル基としては、メチル、エチル等の炭素数1から4の直鎖または分岐アルキル基が好ましく、更にはメチル基が好ましい。アリール基としてはフェニル、ナフチル、その他アルキル置換フェニル基、更にはフェニル基が好ましい。これらのアルキル基またはアリール基はハロゲン、ニトロ基等の置換基を有していても良い。また、 $X^2$  は単結合、メチレン、1, 1-エチレン、1, 2-エチレン、2, 2-プロピレン、1, 1-シクロヘキシレン等の鎖状または環状アルキレン基、または-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-等の2価の官能基等を示す。

20 【0011】これらのうち、特に好ましいものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどが挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は単独で用いても良く、また混合物として用いても良い。これらのうち、好ましくは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

【0012】本発明におけるアリールカーボネート類としては、一般式(II)で表される化合物であり、これに  
40 はジアリールカーボネートのみならず、ポリカーボネートオリゴマーのごとき縮合体も含まれる。

【0013】

【化2】



(II)

【0014】式中、 $R^3 \sim R^6$  は各々独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン、ニトロ基、置換基を有していても良い、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、またはアリール基を示す。またjは0～20の整数を表す。これらのうち、ジアリールカーボネート類として具体的には、ジフェニルカーボネート、ビス(p-クロロフェニル)カーボネート、ビス(p-ニトロフェニル)カーボネート等が挙げられる。ポリカーボネートオリゴマーとしては、ビスフェノールAのビスアリールカーボネート等が挙げられる。これらのなかで特に好ましくは、ジフェニルカーボネートである。

【0015】本発明で用いる芳香族ポリカーボネートをエステル交換反応で製造するためには、重合中にビスアリールカーボネート類が留出するのを補うために、アリールカーボネート類を芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、モル比で1倍から2倍、好ましくは1.02倍から1.5倍の割合で用いられる。本発明における重合触媒は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物と、遷移金属化合物との2成分からなる触媒系を用いる。これら金属触媒の組み合わせのなかでは、アルカリ金属と3～6族に属する遷移金属化合物との組み合わせが好ましい。アルカリ金属として具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。これらの中では、特にナトリウムおよびカリウムが好ましい。

【0016】これら金属の化合物の種類には特に制限はないが、触媒活性という点で、塩基性化合物が好ましい。具体的には、上記各金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、アミド、リン酸塩、硫化物、また有機酸の塩、例えば酢酸塩のような各種脂肪酸塩、安息香酸塩のような芳香族カルボン酸塩等が挙げられる。これらの中では水酸化物、炭酸塩のごとき塩基性無機化合物が特に好ましい。また、遷移金属のなかでは、希土類金属又は4族に属する金属の化合物が、触媒活性と得られたポリマーの物性という点で、特に好ましい。

【0017】希土類金属として具体的には、スカンジウム、イットリウム、ランタン、そしてランタノイドに属する金属すなわちセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムが挙げられる。これらの中ではランタン、セリウムが好ましく、特にランタンが好ましい。これら金属の化合物の種類には特に制限はなく、化合物として具体的には、上記金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、アルコキシド、フェノキシド、また有機酸の塩、例えば酢酸塩のような各種脂肪酸塩、安息香酸塩のような芳香族カルボン酸塩、さらにはアセチルアセトンやエチレンジアミン四酢酸のような配位子とのキレート化合物等が挙げられる。

【0018】また、4族に属する金属として具体的

は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等が挙げられる。これらの中では特にチタンが好ましい。これら金属の化合物の種類には特に制限はなく、化合物として具体的には、上記金属の酸化物、アルコキシド、フェノキシド、アセチルアセトンのような配位子とのキレート化合物、アルキル化物やメタロセン類のような有機金属化合物等が挙げられる。これら金属化合物触媒の添加量としては、モノマーであるビスフェノール等の芳香族ジヒドロキシ化合物1molに対して、それぞれ金属量換算で $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8}$ molが好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$ molである。

【0019】さらに、上記の金属触媒の組み合わせに加えて、必要に応じて助触媒を用いることも可能である。ここでいう助触媒としては、塩基性の化合物であれば特に制限はないが、好ましいのは、トリエチルアミンなどのアミン類、置換および非置換ピリジン類、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの4級アンモニウム化合物、水酸化テトラメチルホスホニウムなどの4級ホスホニウム化合物等の窒素またはリンを含有する有機化合物などが挙げられる。これらの中でも特に、塩基性4級アンモニウム化合物または塩基性4級ホスホニウム化合物が好ましい。

【0020】ここで、塩基性4級アンモニウム化合物として具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウムなどのテトラアルキル／アリールアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、および各種カルボン酸塩などが挙げられる。また、塩基性4級ホスホニウム化合物として具体的には、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウムなどのテトラアルキル／アリールホスホニウムの水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、および各種カルボン酸塩などが挙げられる。

【0021】これら塩基性4級アンモニウム化合物や塩基性4級ホスホニウム化合物のなかでは、特に水酸化物、炭酸塩、ホウ酸塩が好ましく、さらには、水酸化物が好ましい。これら助触媒の添加量としては、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物1molに対して、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0022】上記の触媒および助触媒の添加量がこの範囲より少ないと、触媒としての効果が低い場合があるので好ましくない。逆に添加量がこの範囲より多くても、それによる格別の効果が得られるわけではないので経済的に不利であるばかりでなく、着色・熱安定性・耐加水分解性等に悪影響を及ぼす要因となり得ることがある。これら触媒および助触媒の添加方法は特に制限はなく、複数の触媒および助触媒を同一溶液で添加しても、また

は別個に添加することも可能である。

【0023】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法においては、槽型反応器による1段階反応によってポリカーボネート樹脂を製造することもできるが、特に高分子量のポリカーボネート樹脂を製造しようとする場合には、エステル交換反応を前重縮合工程と後重縮合工程とで行ない、前重縮合工程においては槽型反応器を用いて溶融粘度の低いプレポリマーを製造し、さらに後重縮合工程においてプレポリマーを高分子量化せしめることが好ましい。後重縮合工程では、熱履歴の少ない製造方法が好ましく、このような製造工程の例としては、横型の2軸セルフクリーニング式高粘度リアクタを用いる方法や、固相重合法が挙げられる。特に、横型の2軸セルフクリーニング式高粘度リアクタを用いる方法が好ましい。

【0024】前重縮合工程における反応温度は、反応系外に留出したフェノール類の量が、用いられたビスフェノール化合物1モルに対して0.80~1.20モルとなるまで、エステル交換反応を220℃以下の温度にて行わしめた後、徐々に昇温して最終的には250℃~320℃、特に260℃~300℃の範囲とするのが好ましい。また圧力は常圧から0.1mmHgの範囲である。この工程では、粘度平均分子量で1,000~20,000である芳香族ポリカーボネートのプレポリマーが得られる。この際プレポリマーの分子量が1,000より低い場合は、後重縮合工程での分子量上昇に長時間を要するので生産性の点で不利である。またプレポリマーの分子量が20,000を越える場合は、槽型反応器で製造する際に、溶融粘度が高くなるのを防ぐために300℃以上の高温で前重縮合反応を行わしめる必要があり、そのためポリマーが着色するなどの点で不利となる。一方、後重縮合工程にて横型の2軸セルフクリーニング式高粘度リアクタを用いてさらに高分子量化せしめる場合、第1段階で得られたプレポリマーを溶融状態のまま直接リアクタにフィードしても良いし、いったんペレット化したものを押出機等で再度溶融後フィードしても良い。

【0025】なお、本発明で用いられる横型の2軸セルフクリーニング式高粘度リアクタとは、同一方向に回転する2本の水平回転軸と、この水平回転軸に垂直方向で回転軸と共に回転するように取り付けられた攪拌板を有するものである。それぞれの攪拌板の位相がずれており、互いにわずかのクリアランスを保ちながら回転するために攪拌板についた樹脂は滞留することなく攪拌され、表面が更新される（セルフクリーニング性）。この攪拌板の断面形状は、円板型、中空の円板型、凸レンズ型、棒型、窓枠型、擬三角形等が挙げられるが、本発明においては必ずしもこれらのものに限定されるものではない。

【0026】また、後重縮合工程における反応温度は、

240℃~350℃、好ましくは250℃~300℃であり、圧力は10mmHg以下、好ましくは2mmHg以下である。また本発明における横型反応装置は、スクリュタイプ2軸押出機と比較して装置の内容積が大きく、また攪拌板の形状・取り付け位置等によって樹脂の押出性能をコントロールできるため、反応混合物の滞留時間を長くとることが可能である。通常、滞留時間は10分~90分、好ましくは15分~60分である。この後重縮合工程で横型反応装置を用いて反応した後に得られる芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は15,000~60,000である。

【0027】反応装置の反応混合物と接触する部分の材質としては、特に限定されないが、SUS316等のステンレスなどの、鉄の含有量が25重量%以上の金属または合金等が使用することができる。また、本発明の範囲内であれば、必要に応じて、公知である他のエステル交換触媒を添加することもできる。あるいは、モノマーである芳香族ジヒドロキシ化合物やカーボネート前駆体と同時に、もしくは前・後重縮合反応工程の途中または終了後に、ホスファイト系化合物、ホスホン酸系化合物、ヒンダードフェノール系化合物といった、公知の熱安定剤などの添加剤を使用することによって、得られる芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性を改善することも可能である。

【0028】さらに、まったく同様の手法で、無機系充填剤等を加えることによってその物性等を改善したり、3価以上の多価フェノール類およびそれらの誘導体等の分岐剤を添加することによって芳香族ポリカーボネート樹脂に分岐構造を持たせて、その溶融流動性を改善したり、テレフタル酸や、イソフタル酸等のジカルボン酸またはそれらの誘導体を添加して芳香族ポリエステルカーボネートとして耐薬品性等を改善したりすることも可能である。

【0029】本発明方法によって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂は色調および熱安定性に優れ、成型後の分子量低下や力学的物性の低下が少ない。従って、該ポリカーボネート樹脂は、一般的なエンジニアリングプラスチックとして幅広く使用できるものであり、工業的にも極めて有利である。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

(1) 粘度平均分子量(Mv): 20℃における塩化メチレン溶液の固有粘度[η](dL/g)をウペローデ粘度管を用いて測定し、次式を用いて算出した値。

【0031】

【数1】 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \cdot (Mv)^{0.83}$

【0032】(2) ポリマーの熱処理(高温滞留試験): ポリマー(熱安定剤・酸化防止剤・触媒失活剤等

の添加剤は一切添加しない) 4 gを試験管に入れ、窒素流通下、アルミブロックバスを用いて360℃で1時間加熱処理した。

(3) ポリマーの色調(YI値): ポリマー4 gを25 mlの塩化メチレンに溶解させた溶液を光路長1 cmのセルに入れ、カラーコンピュータ(スガ試験機(株)製・SMカラーコンピュータ、モデルSM-4)を用いて透過法にて測定した値。表1には、以下の実施例にて製造されたポリマーについて、熱処理前後のYIの変化( $\Delta YI$ )を示した。

【0033】(4) ポリカーボネートの重合  
 <触媒の調製> アルカリ金属化合物を金属量基準で20  $\mu\text{mol}$  (ビスフェノールA 1  $\text{mol}$  に対して1  $\mu\text{mol}$ ) を水5 mlに溶解させたものと、遷移金属化合物を金属量換算で2  $\mu\text{mol}$  (ビスフェノールA 1  $\text{mol}$  に対して0.1  $\mu\text{mol}$ ) を水またはメタノール5 mlに溶解させたものとを混合し、触媒溶液(懸濁液)を調製した。

【0034】<重合> ビスフェノールA 4566 g (20.0  $\text{mol}$ )、ジフェニルカーボネート4584 g (21.4  $\text{mol}$ )、を30リットル槽型反応器(SUS316L製)に仕込み、上記の触媒溶液と、さらに助触媒を用いる場合は水酸化テトラメチルアンモニウム0.5  $\text{mmol}$  (ビスフェノールA 1  $\text{mol}$  に対して25  $\mu\text{mol}$ ) を含む水溶液を添加した後、窒素置換し、徐々に昇温した。反応混合物が溶解した後に攪拌を始め、さらに内温が170℃となった時点をも重合開始時間とした。その後徐々に減圧しながら温度を上昇させ、反応初期は生成するフェノール量が22  $\text{mol}$  (ビスフェノールA 1  $\text{mol}$  に対して1.1  $\text{mol}$ ) となるまで100 mmHg、210℃にしばらく保ち、その後反応槽内を徐々に減圧・昇温後、最終的には1 mmHg、270℃にて縮合反応させ、引き続き生成するフェノールを留去させて、全重合時間3~4時間で重合を終了し、槽内を復圧した後にストランド状に水槽中に押し出しカッターにてペレットとした。

【0035】次に後重合工程として、このプレポリマーを270℃で2軸押出機で溶融し、2軸セルフクリーニング高粘度反応装置(内容積2 L、真空度0.2 mmHg、回転数30 rpm)へ移送し、スクリュウにて抜き出した。滞留時間は30分とした。

#### 【0036】実施例1

触媒としてアルカリ金属化合物として炭酸ナトリウム、遷移金属化合物として水酸化ランタンをそれぞれ用い、上述の重合法によってポリカーボネートを得た。結果を表1に示す。

#### 実施例2

助触媒として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を追加して用い、さらに炭酸ナトリウムの添加量をナトリウム金属量換算で2  $\mu\text{mol}$  (ビスフェノールA 1  $\text{mol}$  に対して0.1  $\mu\text{mol}$ ) に減少させた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例3

遷移金属化合物として水酸化ランタンの代わりに酢酸ランタンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 10 実施例4

遷移金属化合物として水酸化ランタンの代わりにランタンアセチルアセトネートを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例5

アルカリ金属化合物として炭酸ナトリウムの代わりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 実施例6

遷移金属化合物として水酸化ランタンの代わりに酸化チタンアセチルアセトネートを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例7

遷移金属化合物として水酸化ランタンの代わりに酸化チタンアセチルアセトネートを用いた以外は、実施例2と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 実施例8

遷移金属化合物として水酸化ランタンの代わりにテトラブトキシチタンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 30 【0040】実施例9

アルカリ金属化合物として炭酸ナトリウムの代わりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、実施例6と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0041】比較例1

水酸化ランタンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 比較例2

炭酸ナトリウムを用いなかったこと以外は、実施例2と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 40 【0042】比較例3

炭酸ナトリウムを用いなかったこと以外は、実施例7と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 比較例4

水酸化ランタンを用いなかったこと以外は、実施例2と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0043】

#### 【表1】

表 1

	エステル交換触媒			分子量 (Mv)	色調 (YI)		
	アルカリ金属塩	遷移金属化合物	助触媒		熱処理前	熱処理後	$\Delta YI$
実施例 1	炭酸ナトリウム	水酸化ランタン		24500	1.1	5.4	4.3
実施例 2	炭酸ナトリウム	水酸化ランタン	TMAH	23900	0.9	4.1	3.2
実施例 3	炭酸ナトリウム	酢酸ランタン		24000	1.1	5.5	4.4
実施例 4	炭酸ナトリウム	ランタンアセチルアセトネート		24900	1.1	5.6	4.5
実施例 5	水酸化ナトリウム	水酸化ランタン		25100	1.0	5.5	4.5
実施例 6	炭酸ナトリウム	酸化チタンアセチルアセトネート		25000	1.1	5.6	4.5
実施例 7	炭酸ナトリウム	酸化チタンアセチルアセトネート	TMAH	25700	1.0	4.7	3.7
実施例 8	炭酸ナトリウム	テトラブトキシチタン		24900	1.3	6.1	4.8
実施例 9	水酸化ナトリウム	酸化チタンアセチルアセトネート		23600	1.1	5.3	4.2
比較例 1	炭酸ナトリウム			22000	1.5	16.9	15.4
比較例 2		水酸化ランタン	TMAH	16500	1.0	6.0	5.0
比較例 3		酸化チタンアセチルアセトネート	TMAH	13600	1.0	6.4	5.4
比較例 4	水酸化ナトリウム		TMAH	17400	1.4	10.3	8.9

(注) TMAH=水酸化テトラメチルアンモニウム

## 【0044】

【発明の効果】本発明による芳香族ポリカーボネート樹脂の製造法によれば、塩化メチレンによる環境問題等もなく、色調および熱安定性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネート樹脂を容易にかつ高い生産性で製造できる。本願により得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は光学用材料をはじめ、広範囲の用途に使用できるもので\*

\*ある。さらに、高純度が要求されるコンパクトディスク、光ディスク、コネクタ等の光学材料、安全性の要求される医療・食品用途、長期にわたって信頼性の要求されるレンズカバー、シート等のガラス代替品等の用途に使用可能な成型品を、射出、押出、ブロー等広範囲の成型法によって容易に製造することのできるポリカーボネート樹脂である。

PUB-NO: JP411158261A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11158261 A  
TITLE: PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE RESIN

PUBN-DATE: June 15, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

## NAME

KASHIWAGI, TAKESHI

KIMURA, MASATOSHI

KIDAI, OSAMU

## COUNTRY

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a high-quality arom. polycarbonate resin which is excellent in color tone and heat stability and does not cause the environmental problem due to methylene chloride.

SOLUTION: In a process for producing an arom. polycarbonate resin by the transesterification of an aryl carbonate and an arom. dihydroxy compd., a catalyst contg. an alkali metal compd. and/or an alkaline earth metal compd. and a transition metal compd. is used as the transesterification catalyst.

DERWENT-ACC-NO: 1999-400238  
DERWENT-WEEK: 199937  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of aromatic polycarbonate resin used in optical materials e.g. compact disks - involves trans-esterifying aryl carbonate and dihydroxy compound using alkali metal or alkaline earth metal compound and transition metal compound as a catalyst

PRIORITY-DATA: 1997JP-0329884 (December 1, 1997)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11158261 A	June 15, 1999		007	C08G064/30

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11158261A  
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An alkali metal and/or an alkaline earth metal compound along with a transition metal compound, is used as the catalyst for the transesterification of aryl carbonates and aromatic dihydroxy compounds

USE - In optical materials such as compact disks, lens covers. Also used for safeguarding medical, food items.

ADVANTAGE - Polycarbonate resin with excellent color tone and thermal stability is produced. The use of environmentally hazardous methyl chloride is eliminated.